

09/914653

PCT/JP00/01567

25.04.00

日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

JP00/01567

REC'D 09 MAY 2000
WIPO
PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1999年 9月 8日

出願番号
Application Number:

平成11年特許願第254830号

出願人
Applicant(s):

日本化薬株式会社

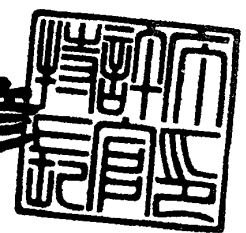
④

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 3月17日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤 隆彦



出証番号 出証特2000-3017499

【書類名】 特許願

【整理番号】 NKS1847

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03F 7/027

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都北区志茂 3 - 3 3 - 5 プラザ赤羽 2 0 3

 【氏名】 森 哲

【発明者】

 【住所又は居所】 埼玉県大宮市北袋町 2 - 3 3 6

 【氏名】 松尾 雄一郎

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都板橋区赤塚 3 - 3 1 - 9

 【氏名】 小柳 敬夫

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県取手市井野台 4 - 6 - 3 2

 【氏名】 横島 実

【特許出願人】

 【識別番号】 000004086

 【氏名又は名称】 日本化薬株式会社

 【代表者】 中村 輝夫

 【電話番号】 03-3237-5234

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 010319

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 感光性樹脂組成物及びこれを用いた感光性フィルム

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリオール化合物（a）と分子中に 2 個の酸無水物基を有する多塩基酸無水物（b）とポリイソシアネート化合物（c）と分子中に 1 個の水酸基を有する（メタ）アクリレート（d）を反応させて得られるカルボキシル基含有ウレタンオリゴマー（A）と熱可塑性重合体（B）及び光重合開始剤（C）を含有してなるアルカリ水溶液で現像可能な感光性樹脂組成物。

【請求項 2】 カルボキシル基含有ウレタンオリゴマー（A）の酸価が 1 0 ～ 1 5 0 m g K O H / g である請求項 1 記載の樹脂組成物。

【請求項 3】 熱可塑性重合体（B）がカルボキシル基を有する重合体である請求項 1 記載の樹脂組成物。

【請求項 4】 支持体フィルム上に請求項 1、2 又は 3 に記載の感光性樹脂組成物の層を積層してなる感光性フィルム。

【請求項 5】 フレキシブルプリント配線板用の請求項 4 に記載の感光性フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明はフレキシブルプリント配線板等の製造に使用できるエッチングレジスト又は保護膜（カバーレイ）形成用に好適な感光性樹脂組成物及びこれを用いた感光性フィルムに関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

従来、プリント配線板の製造には、液状又はフィルム状の感光性樹脂組成物が用いられている。例えば、銅張積層板の銅箔をエッチングするレジストとして、配線の形成されたプリント配線板には、はんだ付け位置の限定及び配線の保護等に用いられている。プリント配線板には、カメラ等の小型機器に折り曲げて組み込めることが可能なフィルム状のものが、これは F P C（f l e x i b l e

printed circuit board) と呼ばれている。この FPC に
も、はんだ付け位置の限定及び配線の保護のためにレジストが必要であり、それ
はカバーレイ又はカバーコートと呼ばれている。カバーレイは、接着剤層を有す
るポリイミドやポリエステルを所定の型に打ち抜いた後、FPC 上に熱圧着等で
形成され、また、カバーコートは、熱硬化や光硬化性のインクを印刷、硬化させ
て形成される。

【0003】

FPC のはんだ付け位置の限定及び配線の保護の目的に用いられるこれらのレ
ジストには、可撓性が特に重要な特性となり、そのため可撓性に優れるポリイミ
ドカバーレイが多く用いられている。しかし、このカバーレイは、型抜きのため
高価な金型が必要であり、また、型抜きフィルムの人手による張り合わせ、接着
剤のはみ出し等のため、歩留まりが低く製造コストが高くなり、FPC の市場拡
大の障害となっており、更に、近年の高密度化に対応することが困難となってい
る。

【0004】

そこで、写真現像法（イメージ露光に続く現像により画像を形成する方法）で
、寸法精度、解像性に優れた高精度、高信頼性のカバーレイを形成する感光性樹
脂組成物、特に感光性フィルムの出現が望まれてきた。この目的のために、ソル
ダマスク形成用感光性樹脂組成物を用いることが試みられた。例えば、アクリル
系ポリマー及び光重合性モノマーを主成分とする感光性樹脂組成物（特開昭 53
-56018 号公報、特開昭 54-1018 号公報等）耐熱性の良好な感光性樹
脂組成物として、主鎖にカルコン基を有する感光性エポキシ樹脂及びエポキシ樹
脂硬化材を主成分とする組成物（特開昭 54-82073 号公報、特開昭 58-
62636 号公報等）、エポキシ基を含有するノボラック型エポキシアクリレー
ト及び光重合開始剤を主成分とする組成物（特開昭 61-272 号公報等）、安
全性及び経済性に優れたアルカリ水溶液で現像可能なソルダマスク形成用感光性
樹脂組成物としては、カルボキシル基含有ポリマー、単量体、光重合開始剤及び
熱硬化性樹脂を主成分とする組成物（特開昭 48-73148 号公報、特開昭 5
7-178237 号公報、特開昭 58-42040 号公報、特開昭 59-151

1 5 2 号公報等) などが挙げられるが、いずれも可撓性が不充分であった。

【0 0 0 5】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、前記した従来技術の欠点を解消し、作業性が良好で、可撓性、はんだ耐熱性等に優れた感光性樹脂組成物及びこれを用いた感光性フィルムを提供するものである。

【0 0 0 6】

【課題を解決するための手段】

本発明は、

1. ポリオール化合物 (a) と分子中に 2 個の酸無水物基を有する多塩基酸無水物 (b) とポリイソシアネート化合物 (c) と分子中に 1 個の水酸基を有する (メタ) アクリレート (d) を反応させて得られるカルボキシル基含有ウレタンオリゴマー (A) と熱可塑性重合体 (B) 及び光重合開始剤 (C) を含有してなるアルカリ水溶液で現像可能な感光性樹脂組成物、
2. カルボキシル基含有ウレタンオリゴマー (A) の酸価が $10 \sim 150 \text{ mg KOH/g}$ である 1 項記載の樹脂組成物、
3. 熱可塑性重合体 (B) がカルボキシル基を有する重合体である 1 項記載の樹脂組成物、
4. 支持体フィルム上に 1 項、2 項又は 3 に項記載の感光性樹脂組成物の層を積層してなる感光性フィルム、に関する。
5. フレキシブルプリント配線基盤用の 4 項に記載の感光性フィルム。

【0 0 0 7】

【発明の実施の形態】

本発明の感光性樹脂組成物は、上記のカルボキシル基含有ウレタンオリゴマー (A)、熱可塑性重合体 (B) 及び光重合開始剤 (C) を含有する混合物である。ここで使用されるカルボキシル基含有ウレタンオリゴマー (A) の酸価 (mg KOH/g) は、 $10 \sim 150$ が好ましく、特に好ましくは $30 \sim 120$ である。

【0 0 0 8】

本発明で用いられるカルボキシル基含有ウレタンオリゴマー (A) は、ポリオール化合物 (a) と分子中に 2 個の酸無水物基を有する多塩基酸無水物 (b) とポリイソシアネート化合物 (c) と分子中に 1 個の水酸基を有する (メタ) アクリレート (d) を反応させることにより得られる。具体的には、例えば、ポリオール化合物 (a) と多塩基酸無水物 (b) を反応させ、カルボキシル基を少なくとも 2 つ含有する末端アルコール化合物 (e) を調整し、次いでポリイソシアネート化合物 (c) を反応させて得られるカルボキシル基含有末端イソシアネートウレタンプレポリマー (f) に分子中に 1 個の水酸基を有する (メタ) アクリレート (d) を反応させることにより得ることができる。

【0009】

ポリオール化合物 (a) としては、例えばアルキルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、アクリルポリオール、ポリブタジエンポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリシロキサンポリオール、フェノリックポリオール及び／または難燃性ポリオール等が挙げられる。

【0010】

アルキルポリオールとしては、例えば、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 8-オクタンジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサンジメタノール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等が挙げられる。

【0011】

ポリエステルポリオールとしては、例えば縮合型ポリエステルポリオール、付加重合ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール等が挙げられる。縮合型ポリエステルポリオールの具体例としては、例えばジオール化合物と、アジピン酸、イソフタル酸、テレフタル酸、セバシン酸、ダイマー酸等の有機多塩基酸との縮合反応によって得られ、分子量は 100~100, 000 が好ましい。ジオール化合物としては、例えばエチレングリコー、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 4-シロクヘキサンジメタノール、ダイマー酸ジオール、ポ

リエチレングリコール等が挙げられる。

【0012】

付加重合ポリエステルポリオールとしては、例えばポリカプロラクトンが挙げられ、分子量は100～100,000が好ましい。ポリカーボネートポリオールはポリオールの直接ホスゲン化、ジフェニルカーボネートによるエステル交換法などによって合成され、分子量は100～100,000が好ましい。

【0013】

ポリエーテルポリオールとしては、例えばPEG（ポリエチレングリコール）系、PPG（ポリプロピレングリコール）系、PTG（ポリテトラメチレングリコール）系ポリオール等が挙げられる。PEG系ポリオールは、活性水素を有する化合物を反応開始剤として、エチレンオキシドを付加重合させたもので、分子量は100～100,000が好ましい。PPG系ポリオールは、活性水素を有する化合物を反応開始剤として、プロピレンオキシドを付加重合させたもので、分子量は100～100,000が好ましい。PTG系ポリオールは、テトラヒドロフランのカチオン重合によって合成され、分子量は100～100,000が好ましい。

【0014】

上記ポリエーテルポリオール以外のポリエーテルポリオールとしては、例えばビスフェノールAのエチレンオキシド付加物又はプロピレンオキシド付加物等が挙げられ、分子量は100～100,000が好ましい。

【0015】

その他のポリオールとして、ヒドロキシル基含有（メタ）アクリル酸エステルとそれ以外の（メタ）アクリル酸エステルの共重合物である（メタ）アクリルポリオール、ブタジエンの共重合物で末端にヒドロキシル基を有するホモ又はコポリマーである、ポリブタジエンポリオール、構造中にカーボネート基を有するポリカーボネートポリオール分子内にフェノール分子を含有するフェノーリックポリオール、分子内にケイ素原子を有するポリシロキサンポリオール、エポキシポリオール、リン原子、ハロゲン原子等を含有する難燃性ポリオール等が挙げられ、分子量は100～100,000が好ましい。これらポリオール化合物は、単

独又は2種以上を混合して使用することができる。

【0016】

分子中に2個の酸無水物基を有する多塩基酸無水物(b)の具体例としては、例えば、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、ジフェニルスルフォンテトラカルボン酸二無水物、ブタンテトラカルボン酸二無水物、エチレングリコールビス(アンヒドロトリメリテート)等が挙げられ、単独又は2種を混合して使用することができる。

【0017】

ポリイソシアネート化合物(c)としては、2,4-及び/又は2,6-トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)ポリメリットMDI、1,5-ナフチレンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート(XDI)、水添XDI、水添MDI等が挙げられる。これらポリイソシアネート化合物は、単独又は2種以上を混合して使用することができる。

【0018】

分子中に1個の水酸基を有する(メタ)アクリレート(d)としては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールメリ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0019】

前記、ポリオール化合物(a)と多塩基酸無水物(b)を反応させて得られるカルボキシル基を少なくとも2つ含有する末端アルコール化合物(e)は、ポリオール化合物(a)の水酸基1当量に対して、多塩基酸無水物(b)の無水物当量は0.5~0.99当量反応させるのが好ましい。このエステル化反応は公知の方法で行うことができ、エステル化反応の反応温度は60~150℃、反応時間は1~10時間が好ましい。又、反応触媒としてトリエチルアミン等のアミン

化合物を通常、反応混合物 100 重量部に対し 0.1～5 重量% 添加してもよい。

【0020】

次いで、カルボキシル基を少なくとも 2 つ含有する末端アルコール化合物 (e) にポリイソシアネート化合物 (c) を反応させプレポリマーを得る、前記、末端アルコール化合物 (e) の水物基 1 当量に対して、ポリイソシアネート化合物のイソシアネート基は 1.1～2.1 当量反応させるのが好ましい。プレポリマー化反応温度は、通常、常温～100℃、好ましくは 50～90℃である。この様にして得られた末端イソシアネートウレタンプレポリマー (f) のイソシアネート基 1 当量に対して、分子中に 1 個の水酸基を有する (メタ) アクリレート (d) の水酸基の 0.9～1.5 当量を反応させるのが好ましく、特に好ましくは 1.0～1.1 当量である。

【0021】

アクリレート化反応の反応温度は、通常、常温～100℃、好ましくは 50～90℃である。この反応中にラジカル重合によるゲル化を防ぐために、通常、50～2000 ppm のハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、P-メトキシフェノール、P-ベンゾキノン等の重合禁止剤を添加するのが好ましい。これら水酸基とイソシアネート基の反応は無触媒で進行するが、例えばトリエチルアミン、ジブチルスズラウレート、ジブチルスズジアセテート等の触媒を添加しても良い。なお、この反応時に有機溶剤類や光重合性モノマー類を加えてもよい。

【0022】

有機溶剤類の具体例としては、例えば、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類；1,4-ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類；ブチルセロソルブアセテート、カルピトールアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のグリコール誘導体；シクロヘキサノン、シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素及び石油エーテル、石油ナフサなどの石油系溶剤等を挙げることが

できる。これら有機溶剤類は、1種又は2種以上を加えても良い。

【0023】

光重合性モノマー類の具体例としては、例えば、カルビトール（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、アクリロイルモルホリン、ビスフェノールAポリエトキシジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等を挙げることができる、これら反応性単量体類は、1種又は2種以上を加えても良い。

【0024】

本発明の樹脂組成物に含まれる（A）成分の量は、組成物中10～80重量%が好ましく、特に20～70重量%が好ましい。

【0025】

本発明では、希釈剤を含有することができる。希釈剤の具体例としては、前記の水酸基を有しない有機溶剤類や水酸基を有する有機溶剤、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、カルビトール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル等、あるいは前記の水酸基を有しない光重合性モノマー類や水酸基を有する光重合性モノマー類、例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、シクロヘキサン-1，2-ジメチロールモノ（メタ）アクリレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート等を挙げることができる。

【0026】

本発明の感光性樹脂組成は、熱可塑性重合体（B）を必須成分として含有する。例えばアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、酢酸ビニル樹脂、塩化ビニル酢酸ビニル共重合体等を挙げることができる。これら熱可塑性重合体（B）には、カルボキシル基を有する重合体とカルボキシル基を有しない重合体があるが、好まし

くは、カルボキシル基を有する重合体が好ましく用いることができる。より具体的には、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ラウリル、アクリル酸エチル、アクリル酸メチル、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、N-ビニルピロリドン、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、アクリルアミド、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、スチレン/マイレン酸共重合体のハーフエステル等が挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。

【0027】

(B)成分の重量平均分子量は、10,000~300,000とすることが好ましい。この重量平均分子量が10,000未満では、フィルム性が低下する傾向があり、300,000を超えると、現像性が低下する傾向がある。また、

(B)成分のカルボキシル基含有率は、0~50モル%であることが好ましい。より好ましくは、15~50モル%である。50モル%を超えると、パターン形成が困難となる傾向がある。また、この(B)成分は、アルカリ水溶液に可溶又は膨潤可能であることが好ましい。

【0028】

本発明の感光性樹脂組成物に含まれる(B)成分の量は、組成物中5~75重量%が好ましく、特に10~70重量%が好ましい。

本発明の感光性樹脂組成物は、光重合開始剤(C)を使用する。光重合開始剤としては、例えばベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾイン類；アセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2,2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1,1-ジクロロアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-2-フェニルプロパン-1-オン、ジエトキシアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノープロパン-1-オ

ンなどのアセトフェノン類；2-エチルアントラキノン、2-ターシャリーブチルアントラキノン、2-クロロアントラキノン、2-アミルアントラキノンなどのアントラキノン類；2,4-ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントンなどのチオキサントン類；アセトフェンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタールなどのケタール類；ベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、4,4'-ビスメチルアミノベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類；2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキサイド等のホスフィンオキサイド類等が挙げられる。

【0029】

これらは、単独または2種以上の混合物として使用でき、さらにはトリエタノールアミン、メチルジェタノールアミンなどの第3級アミン、N,N-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、N,N-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル等の安息香酸誘導体等の促進剤などと組み合わせて使用することができる。

【0030】

光重合開始剤(C)の使用量は、(A)成分及び(B)成分の総量100重量部に対して通常1~30重量部、好ましくは5~20重量部となる割合である。

【0031】

本発明では、熱硬化成分(D)を使用することができる。これを用いることにより、半田耐熱性や電気特性を更に向上させることができる。熱硬化成分(D)としては、例えば、エポキシ樹脂、メラミン化合物、尿素化合物、オキサゾリン化合物、フェノール化合物などを挙げる筈ができる。エポキシ樹脂としては、具体的には、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノール・ノボラック型エポキシ樹脂、クレゾール・ノボラック型エポキシ樹脂、トリスフェノールメタン型エポキシ樹脂、臭素化エポキシ樹脂、ビキレノール型エポキシ樹脂、ピフェノール型エポキシ樹脂などのグリシジルエーテル類；3,4-エポキシ-6-チチルシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシ-6

ーメチルシクロヘキサンカルボキシレート、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、1-エポキシエチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンなどの脂環式エポキシ樹脂；フタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ダイマー酸グリシジルエステルなどのグリシジルエステル類；テトラグリシジルジアミノジフェニルメタンなどのグリシジルアミン類；トリグリシジルイソシアヌレートなどの複素環式エポキシ樹脂などが挙げられる。なかでも、融点が50℃以上のエポキシ樹脂が乾燥後タックのない光重合性皮膜を形成することができ好ましい。

【0032】

メラミン化合物としては、メラミン、メラミンとホルマリンとの重縮合物であるメラミン樹脂が挙げられる。尿素化合物としては、尿素、尿素とホルマリンの重縮合物である尿素樹脂などが挙げられる。

【0033】

オキサゾリン化合物としては、2-オキサゾリン、2-メチル-2-オキサゾリン、2-フェニル-2-オキサゾリン、2, 5-ジメチル-2-オキサゾリン、5-メチル-2-フェニル-2-オキサゾリン、2, 4-ジフェニルオキサゾリン等が挙げられる。

【0034】

フェノール化合物としては、例えば、フェノール、クレゾール、キレノール、カテコール、レゾルシン、ハイドロキノン、ピロガロール、レゾールなどが挙げられる。

【0035】

また、上記熱硬化成分（D）としてエポキシ樹脂を使用する場合は、硬化促進剤を用いることが好ましい、エポキシ樹脂の硬化促進剤として、具体的には、2-メチルイミダゾール、2-エチル-3-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、等のイミダゾール化合物；メラミン、グアナミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、エチルジアミノトリアジン、2, 4-ジアミノトリアジン、2, 4-ジアミノ-6-ト

リルトリアジン、2, 4-ジアミノ-6-キシリルトリアジン等のトリアジン誘導体；トリメチルアミン、トリエタノールアミン、N, N-ジメチルオクチルアミン、ピリジン、m-アミノフェノール等の三級アミン類；ポリフェノール類などが挙げられる。これらの硬化促進剤は単独または併用して使用する事が出来る。

【0036】

本発明では、更に必要に応じて各種の添加剤等を添加することができる。各種の添加剤としては、例えば、タルク硫酸バリウム炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、チタン酸バリウム、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、シリカ、クレーなどの充填剤、アエロジルなどのチキソトロピー付与剤、フタロシアニンプルー、フタロシアニングリーン、酸化チタンなどの着色剤、シリコーン、フッ素系のレベリング剤や消泡剤、染料、ハイドロキノン、P-メトキシフェノール、ハイドロキノンモノメチルエーテル等の重合禁止剤等である。

【0037】

本発明の感光性フィルムは、支持体フィルム上に、前記本発明の感光性樹脂組成物の層（感光層）を積層することにより製造することができる。支持体としては、重合体フィルム、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレン等からなるフィルムが挙げられ、中でも、ポリエチレンテレフタレートフィルムが好ましい。これら重合体フィルムは、後に感光層から除去しなくてはならないため、除去不可能となるような表面処理が施されたものであったり、材質であってはならない。また、これら重合体フィルムの厚さは、5～100 μ mとすることが好ましく、10～30 μ mとすることがより好ましい。これらの重合体フィルムは、一つの感光層の支持フィルムとして、他の一つは感光層の保護フィルムとして感光層の両面に積層することができる。保護フィルムとしては、例えばポリエステルなどのプラスチックフィルムを挙げることができる。

【0038】

本発明の感光性樹脂組成物及び感光性フィルムの製造法としては、（A）成分、（B）成分、（C）成分及び前記の希釈剤、熱硬化成分（D）あるいは各種添加剤等を溶解、混合、混練することにより樹脂組成物を調製することができる。

【0039】

次いで、調製された樹脂組成物を、前記支持フィルムの重合体フィルム上に、均一に塗布した後、加熱及び／又は熱風吹き付けより溶剤を除去し、乾燥皮膜とすることができる。乾燥皮膜の厚さは、特に制限はなく、10～100 μm とすることが好ましく、20～60 μm とすることがより好ましい。

【0040】

このようにして得られた感光層と重合体フィルムとの2層からなる本発明の感光性フィルムは、そのまま又は感光層の他の面に保護フィルムをさらに積層してロール状に巻き取って貯蔵することができる。

【0041】

本発明の感光性樹脂組成物及び感光性フィルムは、特にフレキシブルプリント配線基板用のエッチングレジストやソルダーレジスト等のレジストとして有用である他、塗料、コーティング剤、接着剤等としても使用できる。

【0042】

本発明の感光性フィルムを用いて、フォトリソグラフィ画像を製造する方法としては、前記保護フィルムが存在している場合には、保護フィルムを除去後、感光層を加熱しながら基板に圧着させることにより積層することができる。この時、減圧下で積層することが好ましい。積層される表面としては、特に制限はなく、エッチング等により配線の形成されるFPCであることが好ましい。感光層の加熱温度としては、特に制限はなく、90～130℃とすることが好ましい。また、圧着圧力としては、特に制限はなく、減圧下で行われることが好ましい。

【0043】

このようにして積層が完了した感光層は、ネガフィルム又はポジフィルムを用いて活性光に画像的に露光される。この時感光層上に存在する重合体フィルムが透明の場合には、そのまま露光することができるが、不透明の場合には、除去する必要がある。感光層の保護という点からは、重合体フィルムは透明で、この重合体フィルムを残存させたまま、それを通して露光することが好ましい。活性光としては、公知の活性光源が使用でき、例えば、カーボンアーク、水銀蒸気アーク、キセノンアーク、その他から発生する光等が挙げられる。感光層に含まれる

光重合開始剤の感受性は、通常、紫外線領域において最大であるため、その場合の活性抗原は紫外線を有効に放射するものが好ましい。

【0044】

次いで、露光後、感光層上に重合体フィルムが存在している場合には、これを除去した後、アルカリ水溶液を用いて、例えば、スプレー、揺動浸漬、ブラッシング等の公知方法により未露光部を除去して現像することができる。アルカリ性水溶液の塩基としては、例えば、リチウム、ナトリウム又はカリウムの水酸化物等の水酸化アルカリ、リチウム、ナトリウム、又はカリウムの炭酸塩又は重炭酸塩等の炭酸アルカリ、リン酸カリウム、リン酸ナトリウム等のアルカリ金属リン酸塩、ピロリン酸、ナトリウム、ピロリン酸カリウム等のアルカリ金属ピロリン酸塩などLSI等の部品の実装（はんだ付け）、カメラ等機器へ装着される。

【0045】

【実施例】

以下、実施例により本発明を説明する。本発明が下記実施例に限定されるものでないことはもとよりである。なお、以下において「部」とあるのは、特に断りのない限り「重量部」を示す。

【0046】

（カルボキシル基含有ウレタンオリゴマー（A）の合成例）

合成例 1

ポリテトラメチレングリコール（水酸基価；112.2 mg KOH/g、分子量；1000）1000部、エチレングリコール124部、無水ピロメリット酸（酸価；1011 mg KOH/g）437.6部及びメチルイソブチルケント486.5部を仕込み、100℃で10時間反応し、固形分の水酸基価；71.4 mg KOH/g、酸価；142.8 mg KOH/gの分子中に平均4個のカルボキシル基を有する末端アルコール化合物のメチルイソブチルケトン混合物を得た。次いで、トリレンジイソシアネート261部を仕込み、イソシアネート基濃度が2.29%になるまで85℃で約15時間反応させた。次いで2-ヒドロキシエチルアクリレート122部、P-メトキシフェノール1.2部を仕込み、85℃で約10時間反応させ、イソシアネート濃度が0.3%になったところで反応

を終了しカルボキシル基含有ウレタンオリゴマーのメチルイソブチルケトン 20%混合物を得た。固形分の酸価は 115. 2 mg KOH/g であった。

【0047】

(カルボキシル基を有する熱可塑性重合体 (B) の合成例)

合成例 2

メチルセロソルブ/トルエン=重量比で 3/2 溶液の 121. 5 g をフラスコに入れておき、85℃に昇温し 1 時間放置した。次に、メタクリル酸 13. 5 g、メタクリル酸メチル 46. 8 g、アクリル酸エチル 38. 2 g、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 3. 2 g、アクリル酸 2-エチルヘキシル 1. 5 g、アゾビスイソブチロニトリル 0. 17 g、メチルセロソルブ 18. 7 g 及びトルエン 12. 5 g の溶解液を 4 時間で滴下反応させた。その後メチルセロソルブ 7. 1 g を加え 2 時間保温し、メタクリル酸 0. 6 g、アゾビスイソブチロニトリル 0. 54 g、メチルセロソルブ 2. 9 g 及びトルエン 1. 9 g の溶解液を添加し更に 2 時間保温した。その後、アゾビスイソブチロニトリル 0. 024 g をメチルセロソルブ 1. 2 g に溶解した溶液を添加して 5 時間保温後、ハイドロキノン 0. 01 g を加え冷却し、平均分子量 84000、不揮発分 38. 5 重量%の固形分酸価 (mg KOH/g) 85 のカルボキシル基を有する熱可塑性重合体を得た。

【0048】

実施例 1

表 1 に示す材料を配合した感光性樹脂組成物を 25 μ m の厚さのポリエチレンテレフタレートフィルム上に均一に塗布し、乾燥し溶剤を除去した。感光層の乾燥後の厚さは、50 μ m であった。次いで、感光層の上に、ポリエチレンフィルムを保護フィルムとして貼り合わせ、感光性積層体を得た。

【0049】

表 1

材料	配合量 (重量部)
合成例 1 で得たカルボキシル基含有ウレタンオリゴマー	75. 0
” 2 ” カルボキシル基を有する熱可塑性重合体	105. 3

KAYARAD DPCA-60 (日本化薬(株)) 製.

ジペンタエリスリトールの ϵ -カプロラクトン付加物の ポリアクリレート)	20.0
ジエチルアミノベンゾフェノン	0.1
ベンゾフェノン	5.0
ヘキサメトキシメラミン	10.0
ビクトリアピュアブルー	0.2
メチルエチルケトン	45.0

【0050】

別に、35 μm 厚銅箔をポリイミド基材に積層したFPC用基板(ニッカン工業(株)製、商品名、F30VC125RC11)の銅表面を砥粒ブラシで研磨、水洗し、乾燥した。この基板(23℃)に、真空ラミネーターを用いて、前記感光性フィルムを積層した。

【0051】

次いで、得られた試料にストーファの21段ステップタブレットと、150 μm /150 μm のライン/スペースになった直線状のラインのネガフィルムを使用して、200 mJ/cm^2 で露光した後、常温で30分間放置した。次いで、1%炭酸ナトリウム水溶液を用いて、30℃で100秒間スプレー現像した。ここで残存ステップタブレット段数を測定し、結果を表3に示した。次いで、150℃で45分間の加熱処理を行い、更に、3 J/cm^2 の紫外線照射を行いカバーレイを得た。

【0052】

この試料を、可撓性評価のため、180℃折り曲げを行い、カバーレイにクラック等の異常の有無を観察し、次いで、ロジン系クラックMH-820V(タムラ化研(株)製、商品名)を用いて、260℃で10秒間はんだ付け処理し、はんだ耐熱性として、ふくれ等の異常の有無を観察し、さらに、ここで可撓性評価のため180℃の折り曲げを行い、カバーレイにクラック等の異常の有無を観察した。以上の評価結果を表3に示した。

【0053】

実施例 2 及び比較例 1 ~ 3

実施例 1 で使用した A 成分及び光重合性モノマー類を、表 2 に示す化合物に代えた以外は、実施例 1 と同様にして感光性フィルムを積層し、カバーレイとして加工し、評価した、その結果を表 3 にまとめて示した。

【0054】

表 2

	実施例		比較例	
	1	2	1	2
合成例 1 で得たカルボキシル基含有ウレタンオリゴマー	7 5	6 2 . 5		
KAYARAD DPCA-60	2 0	3 0		2 0
トリメチロールプロパントリアクリレート			8 0	6 0

【0055】

表 3

残存ステップ段数	はんだ耐熱性 (260℃、10秒)	折り曲げ性 (180℃)		
		はんだ付け前	はんだ付け後	
実施例 1	9	良好	良好	良好
実施例 2	9	良好	良好	良好
比較例 1	7	良好	クラック発生	クラック発生
比較例 2	8	良好	クラック発生	クラック発生

【0056】

表 3 から明らかなように、本発明の感光性樹脂組成物を用いた場合には、はんだ耐熱性、折り曲げ性（可撓性）ともに良好なカバーレイを得られることを示す。

【0057】

【発明の効果】

本発明の感光性樹脂組成物は、作業性が良好で可撓性及びはんだ耐熱性に優れ、FPC用エッチングレジストやカバーレイ用の感光性フィルムに好適である。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】可撓性、はんだ耐熱性に優れ、希アルカリ溶液で現像ができ、エッチングレジストやカバーレイ用に適する感光性樹脂組成物及びこれを用いた感光性フィルムを提供する。

【解決手段】特定のカルボキシル基含有ウレタンオリゴマー（A）と熱可塑性重合体（B）及び光重合開始剤（C）を含有してなるアルカリ水溶液で現像可能な感光性樹脂組成物。

特平 11-254830

認定・付加情報

特許出願の番号	平成11年 特許願 第254830号
受付番号	59900875938
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0090
作成日	平成11年 9月10日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成11年 9月 8日
-------	-------------

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 4 0 8 6]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 9 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区富士見 1 丁目 1 1 番 2 号
氏 名	日本化薬株式会社